

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2000年12月28日 (28.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/78871 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 101/00, (72) 発明者; および
C08K 3/36, 9/00, H01L 21/205, 21/302 (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ): 田中
PCT/JP00/03877 宏幸 (TANAKA, Hiroyuki) [JP/JP]. 長谷川雅
(21) 国際出願番号: (22) 国際出願日: 2000年6月15日 (15.06.2000) 典 (HASEGAWA, Masanori) [JP/JP]. 野口
(25) 国際出願の言語: 日本語 刚 (NOGUCHI, Tsuyoshi) [JP/JP]. 東野克彦
(26) 国際公開の言語: 日本語 (NISHIMURA, Yosuke) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪
(30) 優先権データ: 特願平11/174628 1999年6月21日 (21.06.1999) JP 府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン 川製作所内 Osaka (JP).
工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅
田センタービル Osaka (JP). (81) 指定国(国内): CN, JP, KR, SG, US.
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[統葉有]

(54) Title: CROSSLINKABLE ELASTOMER COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE PRODUCED FROM THE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 架橋性エラストマー組成物および該組成物から製造される成形品

(57) Abstract: A crosslinkable elastomer composition suitable for use as a molding material for semiconductor production apparatuses which has excellent mechanical properties, is reduced in the release of gases such as DOP, and is extremely clean. The composition comprises a crosslinkable elastomer ingredient and fine silicon oxide particles, which have on the surface thereof up to 100×10^{19} hydroxyl groups per g, a dioctyl phthalate adsorption of up to 8 μg per g of the silicon oxide, and an average particle diameter of 0.5 μm or smaller.

(57) 要約:

機械的特性に優れ、DOPなどのアウトガス量が少なく極めてクリーンな半導体製造装置用の成形品材料として好適な架橋性エラストマー組成物を提供する。該組成物が架橋性エラストマー成分と酸化ケイ素微粒子を含む架橋性エラストマー組成物であつて、該酸化ケイ素微粒子がその表面に 100×10^{19} 個 / g 以下の水酸基をもち、ジオクチルフタレート吸着量が 8 μg / g 酸化ケイ素以下であり、かつ平均粒子径が 0.5 μm 以下である酸化ケイ素微粒子である組成物。

WO 00/78871 A1



添付公開書類:
— 國際調査報告

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

架橋性エラストマー組成物および該組成物

から製造される成形品

技術分野

本発明は、半導体製造装置に用いる、たとえばそれらの封止に用いるシール材など成形品を提供し得るクリーンな酸化ケイ素微粒子配合架橋性エラストマー組成物、およびそれから得られる機械的強度に優れかつアウトガス量が低減化された成形品に関する。

背景技術

半導体素子の製造には極めて高いクリーンさが要求されており、クリーンさの要請は半導体製造工程の管理に止まらず、製造装置自体はもとより、その部品にまで及んでいる。半導体製造装置用の部品は装置に組み込んでから洗浄などでクリーン化できる程度は限られおり、組み込む以前に高度にクリーン化されていることが要求される。半導体の製造において半導体製造装置用の部品を汚染源とする汚染は種々のものがあげられるが、たとえば部品から発生または脱落するパーティクルと呼ばれる微粒子、部品の材料の分解や変質によって雰囲気ガス中に混入する不純物ガス（アウトガス）などは、特に半導体素子の微細なエッチング処理などに影響を与えている。

本発明が特に好適に適用できる半導体製造装置用のシール材などの成形品も同様であり、本出願人はシール材自体の高クリーン化を成形後のシール材に特殊な洗浄方

法などを施すことにより達成している（特願平10-77781号、特願平10-161988号各明細書）。

ところでこの種のシール材はゴムなどの架橋性エラストマー組成物を架橋成形して作製されており、圧縮永久歪みなどの機械的特性を改善するために組成物に金属酸化物フィラーが充填されることがある。このようなフィラーとして白色度を高め、プラズマ耐性などの改善のため、酸化チタンやシリカ（ホワイトカーボン）などが配合されることがある（特許第2858198号公報、特許第2783576号公報）。

金属酸化物がフィラーとして配合されたシール材などの成形品をクリーン化、特に不純物金属を除去する方法としては前記した成形後のシール材を酸などで洗浄し不純物金属を抽出する方法と、酸洗浄しクリーン化したフィラーを配合する方法が考えられる。この場合フィラーを配合した後エラストマー組成物を架橋成形しなければならない。ところが従来の酸洗浄して得られるフィラーを用いると、架橋法として一般的な過酸化物架橋ができなかつた。すなわち過酸化物架橋を行なおうとすると架橋阻害が生じて成形加工性を損うばかりか、圧縮永久歪み、引張強度、モジュラスといった成形品特性に悪影響を与えるものがある。

また、半導体の製造工程において酸素プラズマアッシングなどのドライ工程が施されることがある。そのドライプロセスにおいて、エラストマー製の成形部品からパーティクル（不純物微粒子）が発生することがあり、これも汚染源として排除しなければならない。

特にシリカを使用する場合は圧縮永久歪みが低下する

が、この点を改善するため、前記特許第2783576号公報では4～5重量%水分散液でのpHが9～12である超微粒子ホワイトカーボンを使用している。

また前記特許第2858198号公報には、前記ドライプロセスで発生するパーティクル量を低減化させる目的で、シリカとカーボンブラックの併用を提案している。ここで提案されているシリカは平均粒子径が1～50 μm 、好ましくは10～40 μm の乾式シリカである。

ところでその後の研究の結果、問題となるアウトガスの中にジオクチルフタレート(DOP)が多く存在していることが判明した。このDOPはたとえばプラスチックの可塑剤として多量に使用されており、通常の生活環境でも多量に存在している化合物である。

この点に関し、特許第2783576号公報記載の組成物ではアウトガス中に高濃度でDOPを含んでいるという問題がある。

また特許第2858198号公報記載の組成物は平均粒子径が1～50 μm と大きいため、パーティクルとなつた場合、64Mbitの半導体での0.3～0.35 μm という標準線幅のパターンではパターン欠陥を引き起こすことがあるという問題がある。

本発明は、酸化ケイ素微粒子を配合した架橋性エラストマー組成物であっても、機械的強度、特に引張強度に優れ、しかもアウトガス量（特にDOPや水分）が低減され、さらにパーティクルの発生を低減した組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

すなわち本発明は、架橋性エラストマー成分と酸化ケイ素微粒子を含む架橋性エラストマー組成物であって、該酸化ケイ素微粒子がその表面に 100×10^{19} 個／g 以下、さらに好ましくは 90×10^{19} 個／g 以下の水酸基をもち、かつ平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ である酸化ケイ素微粒子である組成物に関する。

なお、酸化ケイ素微粒子の表面に存在する水酸基の量は、後述する方法により、高温で加熱したときの脱水量から算出することができる。

また別の観点から本発明は、架橋性エラストマー成分と酸化ケイ素微粒子を含む架橋性エラストマー組成物であって、該酸化ケイ素微粒子のジオクチルフタレート吸着量が $8 \mu\text{g}/\text{g}$ 酸化ケイ素以下、好ましくは $5 \mu\text{g}/\text{g}$ 酸化ケイ素以下であり、かつ平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ である酸化ケイ素微粒子である組成物に関する。

本発明の組成物は、架橋性エラストマー成分 100 重量部（以下、「部」という）に対して、前記酸化ケイ素微粒子が 1 ~ 150 部配合されてなるものが好ましく、また架橋性エラストマー成分 100 部に対して有機過酸化物を $0.05 \sim 10$ 部、架橋助剤を $0.1 \sim 10$ 部および前記酸化ケイ素微粒子を 1 ~ 150 部含む態様をとることもできる。

架橋性エラストマー成分としてはフッ素系エラストマー、特にパーフルオロ系エラストマーが好ましい。

本発明は、さらに前記の架橋性エラストマー組成物を架橋成形して得られる成形品、特に半導体製造装置の封止のために用いるシール材などの半導体製造装置に用いる成形品に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用する酸化ケイ素微粒子はまず、その表面に水酸基を 100×10^{19} 個／g 以下、好ましくは 90×10^{19} 個／g 以下、さらに好ましくは 80×10^{19} 個／g 以下有するものである。酸化ケイ素微粒子の表面の水酸基が少ないと空気中の水分およびDOPの吸着を低減化でき、成形品に加工し半導体製造装置の部品とした場合、アウトガスとなる水蒸気やDOPの発生を低減化できる。

このような低水酸基含量で低DOP吸着量の酸化ケイ素微粒子としては、シリカ微粒子または合成石英シリカ微粒子などをそのまま、あるいはフッ化水素酸で表面処理するかシランカップリング剤で表面処理することによって得られる。

または、シリカ微粒子または合成石英シリカ微粒子などを不活性ガス気流下にて400℃以上の高温で加熱処理することによって得られる。

シリカ微粒子としては、たとえば乾式シリカ、フュームドシリカ、湿式シリカなどがあげられるが、本発明においては、アウトガスの発生が少ない点から乾式シリカ、フュームドシリカが好ましい。

合成石英シリカ微粒子としては、たとえば溶融石英シリカ、合成石英シリカ、結晶性石英シリカなどがあげられる。

形状としては無定形でも真球状でもよい。

フッ化水素酸での処理は、たとえば0.01%希フッ酸に30分間程度浸漬後、超純水洗浄を行ない、ついで窒素ガスなどの有機物を含まない不活性ガス中で乾燥することによって行なえばよい。

またシランカップリング剤での表面処理は常法でよい。好ましいシランカップリング剤としては、たとえばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン類、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン類のほか、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジクロロシランなどがあげられ、特に過酸化物架橋を行う場合はビニルシラン系シランカップリング剤での処理が補強性が高く、パーティクルとして脱落することが少ない点から好ましい。

高温加熱処理は、400℃以上、好ましくは400~1500℃、さらに好ましくは500~1200℃の温度で不活性ガス気流下にて行なう。かかる加熱処理により、シリカ微粒子の表面に本来的に存在する水酸基が熱分解されて大幅に減少し、水分の吸着点を減らすことができる。その結果、アウトガス中の水分量を低減化できる。400℃より低い温度では既に吸着している水分の除去は可能であるが、シリカ微粒子表面の水酸基をさらに熱分解することは困難である。処理時間は30~240分間、通常30~180分間である。不活性ガスの流速は特に限定されないが、通常0.1~20リットル/分でよい。不活性ガスとしては窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどがあげられる。

本発明の酸化ケイ素微粒子の平均粒子径は0.5μm以下、好ましくは0.01~0.4μmである。従来は前記特許第2858198号公報に記載されているように粒子径が1μm

以上のものが使用されている。これは粒子径が小さくなれば微粒子はもとより、架橋性組成物の取扱い性がわるくなるからである。本発明では、架橋性エラストマー組成物の取扱い性（混練性など）が低下しない。

特に平均粒子径が $0.01\sim0.05\mu m$ 程度のものを用いるときは、たとえば線間距離（線幅）が $0.2\mu m$ のパターンを半導体素子に描画する場合でも結線が生じない（線間が埋まらない）。

酸化ケイ素微粒子のpHは酸性ないし中性（pH3.0以上で9.0未満）、特に酸性（pH3.0~6.0）にすることが、表面水酸基密度を低減することから好ましい。この点、前記特許第2783576号公報記載の組成物で使用されているシリカはpHが9以上と高く、表面に水酸基を多量に有しているためDOPを容易に吸着し、その結果、アウトガス中に高濃度でDOP放出するものと考えられる。

なお極めてクリーンな成形品が要求される半導体製造装置用の部品に使用する場合、酸化ケイ素微粒子はケイ素以外の不純物金属の含有量が10ppm以下、好ましくは5ppm以下に調製することが好ましい。

エラストマー成分としては特に限定されないが、半導体製造装置用のシール材の製造原料として使用する場合はフッ素系エラストマーおよびシリコーン系エラストマーが好ましい。

フッ素系エラストマーとしては、たとえばつぎのものがあげられる。

テトラフルオロエチレン40~90モル%、式(1)：



(式中、 R_f は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、または炭素数3～12でかつ酸素原子を1～3個含むパーフルオロアルキル(ポリ)エーテル基)で表されるパーフルオロビニルエーテル10～60モル%、および硬化部位を与える单量体0～5モル%からなるパーフルオロ系エラストマー。

ビニリデンフルオライド30～90モル%、ヘキサフルオロプロピレン15～40モル%、テトラフルオロエチレン0～30モル%からなるビニリデンフルオライド系エラストマー。

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、テトラフルオロエチレン40～90モル%、式(1)：



(式中、 R_f は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基、または炭素数3～12でかつ酸素原子を1～3個含むパーフルオロアルキル(ポリ)エーテル基)で表されるパーフルオロビニルエーテル10～60モル%、および硬化部位を与える单量体0～5モル%からなり、非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、テトラフルオロエチレン85～100モル%、式(2)：



(式中、 R_f^1 は CF_3 または OR_f^2 (R_f^2 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基))0～15モル%からなるパーフルオロ系熱可塑性エラストマー。

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマーであって、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントが、ビニリデンフルオライド45～85モル%とこのビニリデンフルオライドと共に重合可能な少なくとも一種の他の単量体とからそれぞれ誘導された繰り返し単位を含む非パーフルオロ系熱可塑性エラストマー。ここで他の単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどがあげられる。

ジヨウ素化合物の存在下にラジカル重合により得られる、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位0.005～1.5モル%、ビニリデンフルオライド単位40～90モル%およびパーフルオロ(メチルビニルエーテル)3～35モル%(場合により25モル%までのヘキサフルオロプロピレン単位および／または40モル%までのテトラフルオロエチレン単位を含んでいてもよい)からなる耐寒性含フッ素エラストマー(特開平8-15753号公報)。

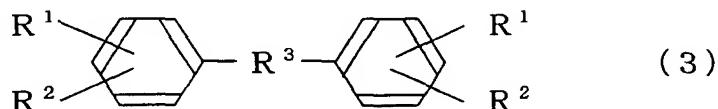
テトラフルオロエチレンとプロピレンとの共重合体(米国特許第3,467,635号明細書)など。

シリコーン系エラストマーとしては、たとえばシリコーンゴム、フルオロシリコーンゴムなどが好ましい。

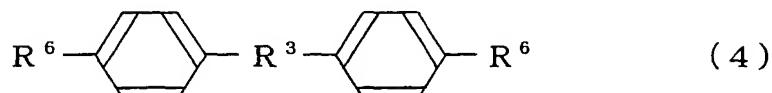
エラストマー組成物は所望の製品の形状に架橋成形さ

れる。架橋方法は過酸化物架橋が一般的であるが、その他公知の架橋方法、たとえばニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、有機スズ化合物によりトリアジン環を形成させるトリアジン架橋系(たとえば特開昭58-152041号公報参照)、同じくニトリル基を架橋点として導入した含フッ素エラストマーを使用し、ビスアミノフェノールによりオキサゾール環を形成させるオキサゾール架橋系(たとえば、特開昭59-109546号公報参照)、テトラアミン化合物によりイミダゾール環を形成させるイミダゾール架橋系(たとえば、特開昭59-109546号公報参照)、ビスアミノチオフェノールによりチアゾール環を形成させるチアゾール架橋系(たとえば、特開平8-104789号公報参照)などの方法があり、また、放射線架橋、電子線架橋などの方法でもよい。

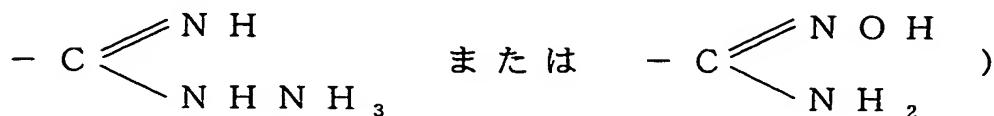
オキサゾール架橋系、イミダゾール架橋系、チアゾール架橋系に使用する架橋剤としては、たとえば式(3)：



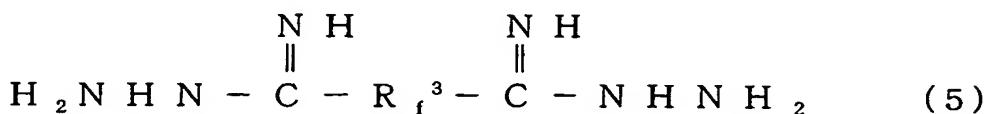
(式中、R³は-SO₂-、-O-、-CO-、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、R¹およびR²は一方が-NH₂であり他方が-OHまたは-SH、好ましくはR¹およびR²のいずれも-NH₂である)で示されるビスジアミノフェニル系架橋剤、ビスアミノフェノール系架橋剤、ビスアミノチオフェノール系架橋剤、式(4)：



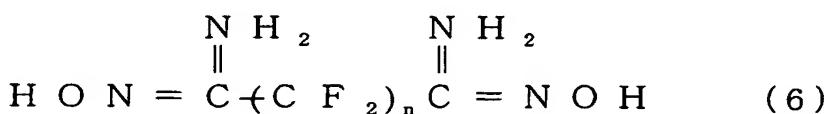
(式中、R³は前記と同じ、R⁶は



で示されるビスマニアミドラゾン系架橋剤、式(5)または(6):

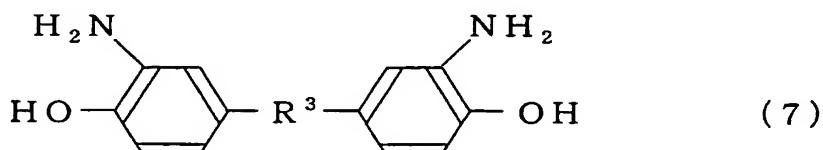


(式中、R_f³は炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基)、



(式中、nは1～10の整数)で示されるビスマニアミドキシム系架橋剤などがあげられる。これらのビスマニノフェノール系架橋剤、ビスマニノチオフェノール系架橋剤またはビスマジアミノフェニル系架橋剤などは従来ニトリル基を架橋点とする架橋系に使用していたものであるが、カルボキシル基およびアルコキシカルボニル基とも反応するので、これらの官能基を架橋点とする架橋系にもオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環を形成し、架橋物を与える。

特に好ましい架橋剤としては複数個の3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル基、3-アミノ-4-メルカプトフェニル基または式(7):



(式中、R³は前記と同じ)で示される3,4-ジアミノフェニル基を有する化合物があげられ、具体的には、たと

えば2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(一般名:ビス(アミノフェノール)AF)、2,2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、テトラアミノベンゼン、ビス-3,4-ジアミノフェニルメタン、ビス-3,4-ジアミノフェニルエーテル、2,2-ビス(3,4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどである。

架橋剤の配合量は、好ましくはエラストマー100部に対して0.1~10部である。

過酸化物架橋を行なう場合、有機過酸化物としては、加硫温度条件下でパーオキシラジカルを発生する公知有機過酸化物ならいざれでもよく、好ましい有機過酸化物は、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゼン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカルボネートなどである。

有機過酸化物の含有量は、フッ素系エラストマー100部あたり、通常0.05~10部、好ましくは1~5部である。

有機過酸化物の含有量が0.05部より少ないと、フッ素系エラストマーが充分架橋されず、一方10部を超えると、

架橋物の物性を悪化させる。

かかる過酸化物架橋において多官能性共架橋剤などの架橋助剤を用いることができる。使用する多官能性共架橋剤としては、フッ素系エラストマーの過酸化物架橋において有機過酸化物と共に用いられる多官能性共架橋剤が使用でき、たとえばトリアリルシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホルマール、トリアリルホスフェート、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミド、トリス(ジアリルアミン)-S-トリアジン、亜リン酸トリアリル、N, N-ジアリルアクリルアミド、1, 6-ジビニルドデカフルオロヘキサンに代表されるビスオレフィンなどがあげられる。

また、トリアリルイソシアヌレートの3つのアリル基の中の水素原子の一部をより耐熱性の高いフッ素原子に置き換えた含フッ素トリアリルイソシアヌレートなども好適にあげられる（米国特許第4, 320, 216号明細書、WO 98/00407パンフレット、Klenovic h, S. V. ら、Zh. Prikl, Khim. (Leningrad) (1987, 60(3), 656-8) 参照）。

架橋助剤の含有量は、フッ素系エラストマー100部当たり、通常0.1~10部、好ましくは0.5~5部である。

そのほか、加工助剤、内添離型剤などを配合してもよい。過酸化物架橋は常法により行なうことができ、従来のような架橋阻害は生じない。

本発明の成形品を、たとえば前記した特願平10-777

81号明細書記載の特殊な洗浄法、すなわち超純水により洗浄する方法、洗浄温度で液状のクリーンな有機化合物や無機水溶液により洗浄する方法、乾式エッティング洗浄する方法、抽出洗浄する方法にしたがって処理することにより極めて高度にクリーン化され、しかもアウトガス量が少なく耐プラズマ性に優れた半導体製造装置用の成形品が得られる。

本発明の成形品は、アウトガス量が少なく、特に200°Cで15分間加熱したときのDOPの発生量を3 ppb以下、さらには1 ppb以下にすることができる。

本発明の架橋性エラストマー組成物は半導体製造装置用の成形品、特に高度なクリーンさが要求される半導体製造装置の封止用のシール材の製造に好適に使用できる。シール材としてはOーリング、角ーリング、ガスケット、パッキン、オイルシール、ペアリングシール、リップシールなどがあげられる。

そのほか、各種のエラストマー製品、たとえばダイヤフラム、チューブ、ホース、各種ゴムロールなどとしても使用できる。また、コーティング用材料、ライニング用材料としても使用できる。

なお、本発明でいう半導体製造装置は、特に半導体を製造するための装置に限られるものではなく、広く、液晶パネルやプラズマパネルを製造するための装置など、高度なクリーン度が要求される半導体分野において用いられる製造装置全般を含むものである。

具体的には、次のような半導体製造装置が例示される。

(1) エッティング装置

ドライエッティング装置

プラズマエッティング装置
反応性イオンエッティング装置
反応性イオンビームエッティング装置
スパッタエッティング装置
イオンビームエッティング装置
ウェットエッティング装置
アッシング装置

(2) 洗浄装置

乾式エッティング洗浄装置
UV/O₃洗浄装置
イオンビーム洗浄装置
レーザービーム洗浄装置
プラズマ洗浄装置
ガスエッティング洗浄装置
抽出洗浄装置
ソックスレー抽出洗浄装置
高温高圧抽出洗浄装置
マイクロウェーブ抽出洗浄装置
超臨界抽出洗浄装置

(3) 露光装置

ステッパー
コータ・デベロッパー

(4) 研磨装置

CMP装置

(5) 成膜装置

CVD装置
スパッタリング装置

(6) 拡散・イオン注入装置

酸化拡散装置 イオン注入装置

つぎに実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

テトラフルオロエチレン／パーカルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体エラストマー 100 g に乾式無定形シリカ微粒子（（株）トクヤマ製の REOLOSIL QS-10。比表面積 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.02 \mu\text{m}$ ）10 g とパーキサ 2.5B（日本油脂工業（株）製）1.0 g とトリアリルイソシアヌレート（TAIC）3.0 g を混練して、本発明のエラストマー組成物を調製した。なお、酸化ケイ素微粒子の表面水酸基密度、DOP 吸着量および不純物金属含有量はつぎの方法で調べた。結果を表 1 に示す。

（表面水酸基密度）

予備処理として、酸化ケイ素微粒子を 150°C で 1 時間加熱し、空気中から吸湿した水分を除く。この予備処理酸化ケイ素微粒子を 5 g 秤量し、これをさらに $1200\sim1500^\circ\text{C}$ にて重量減少がなくなるまで加熱して、重量減少量を調べる。

この重量減少量の結果に基づき、表面に存在する水酸基量（表面水酸基密度：個/g）をつぎの式にしたがって算出する。

表面水酸基密度（個/g）

$$= (\text{重量減少量} (\mu\text{g/g}) \div (\text{水の分子量} \times 10^6)) \times \text{アボガドロ数} \times 2$$

（DOP 吸着量）

アセトンで希釈した DOP 溶液中に酸化ケイ素微粒子

を入れ、室温で15分間放置したのち60℃で15分間加熱してアセトンを蒸発させ、DOPで強制汚染した酸化ケイ素微粒子を調製する。このDOP強制汚染酸化ケイ素微粒子をガラスチューブに入れ密封したのち200℃で15分間加熱し、発生したガスを冷却したトラップ管にて採取する。トラップされた物質を急加熱してガスクロマトグラフィー((株)島津製作所製のGC-14A、カラム:(株)島津製作所製のUA-15)により分析する。得られたチャートのピーク面積から酸化ケイ素微粒子より放出されたDOPの量を算出する。

この結果に基づき、つぎの式により個々の酸化ケイ素微粒子が吸着可能なDOP量(酸化ケイ素微粒子に強固に吸着したDOP量)を算出する。

吸着可能なDOP量($\mu\text{g/g}$)

$$= \text{強制汚染させたDOP量}(\mu\text{g/g}) - \text{放出されたDOP量}(\mu\text{g/g})$$

(200℃加熱減量)

アルミニウム製容器に酸化ケイ素微粒子1.0gを入れ、200℃で重量変化がなくなるまで(通常約2時間)加熱する。加熱前後の重量変化から次式にしたがって単位表面積当たりの200℃加熱減量率(重量%/ m^2)を算出する。

単位表面積の加熱減量率(重量%/ m^2)

$$= \frac{\text{加熱前重量(g)} - \text{加熱後重量(g)}}{\text{加熱前重量(g)}} \div \text{比表面積}(\text{m}^2/\text{g})$$

(不純物金属含有量)

酸化ケイ素微粒子0.1gを白金ルツボに入れ温浴中で50%フッ酸5mlに分散溶解させた後、超純水で希釈する。

この溶液を原子吸光度計（（株）日立製作所製のZ8000）により金属成分を原子吸光分析にて定量する。なお、検出対象金属は、Na、KおよびCuである。フィラー中の含有量は次式により求める。

$$\text{金属含有量 (重量ppm)} = \frac{\text{溶液中の濃度 (重量ppm)}}{\text{フィラーの重量(g)}} \times \text{溶液重量(g)}$$

なお、併せて実施例2～4および比較例1～2で使用した酸化ケイ素微粒子の表面水酸基密度、DOP吸着量および不純物金属含有量も表1に示す。

表1における酸化ケイ素微粒子はつぎのものである。

REOLOSIL QS-10 :

(株)トクヤマ製の無定形シリカ微粒子

REOLOSIL QS-40 :

(株)トクヤマ製の無定形シリカ微粒子

REOLOSIL DM-10 :

(株)トクヤマ製の無定形シリカ微粒子

Cab-O-Sil M-7D :

キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク
製のフュームドシリカ微粒子

1-FX :

(株)龍森製の合成石英シリカ微粒子

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
酸化ケイ素微粒子	REOLOSIL QS-10	REOLOSIL DM-10	Cab-O-Sil M-7D (加熱処理)	Cab-O-Sil M-7D (加熱処理)	ビニルシラン 処理品	REOLOSIL QS-40	1-FX
表面水酸基密度(個/g)	70×10 ¹⁹	6×10 ¹⁹	1×10 ¹⁴	1×10 ⁷	3×10 ¹⁹	190×10 ¹⁹	150×10 ¹⁹
DOP吸着量(μg/g)	1.9	0.8	0.0	0.0	0.6	14.2	8.1
200°C加熱減量率(重量%/m ²)	5.0	4.0	3.0	0.1	4.0	10.0	9.0
平均粒子径(μm)	0.02	0.03	0.02	0.02	0.38	0.01	0.38
不純物金属含有量(重量ppm)							
Na	0.5	0.02	2.0	2.0	0.07	0.3	0.2
K	0.05	0.01	0.1	0.1	0.01	0.04	0.03
Ca	0.1	0.08	0.5	0.5	0.02	0.2	0.04
Fe	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	0.3	0.05
Ni	0.005	0.0	0.09	0.09	0.0	0.02	0.0
Cu	0.0	0.0	0.01	0.01	0.003	0.0	0.0
Cr	0.02	0.01	0.04	0.04	0.0	0.05	0.0
Mg	0.007	0.01	0.01	0.01	0.0	0.01	0.002
Zn	0.07	0.06	0.1	0.1	0.03	0.06	0.05

このエラストマー組成物を160°C 10分間プレス架橋(一次架橋)し、ついで180°C 4時間オーブン架橋(二次架橋)してO-リング(AS-568A-214)を作製した。また、組成物についてJ S R型キュラストメータII型(日合商事(株)製)により、160°Cでの加硫曲線を求め、最低粘度(M L)、加硫度(M H)、誘導時間(T 10)および最適加硫時間(T 90)を求めた。さらに、取扱い性をつぎの方法により調べた。結果を表2に示す。

(加工性)

架橋性エラストマー組成物の混練から架橋操作にわたる取扱いやすさ、たとえば混練時のロールへの巻付きやすさ、切返しのしやすさ、架橋時のエラストマーの流動性などを目視で総合的に評価する。

評価は目視によりつぎの基準で行なった。

- A：何ら欠点がなく、スムーズに加工操作ができる。
- B：殆ど問題ないが、特に混練操作時に多少手間がかかる。
- C：混練から架橋操作においてかなり手間がかかるが、何とか加工できる。
- D：加工操作条件をかなり厳しくしないと加工できない。

このO-リングについてつぎの機械的特性およびD O Pアウトガス量を測定した。結果を表2に示す。

(機械的特性)

JIS K 6301にしたがって常態物性および圧縮永久歪み(200°C、70時間、25%圧縮)を測定する。

(D O P放出ガス量)

O-リング(AS568A-214)をガラスチューブに入れ密封したのち200°Cで15分間加熱し、発生したガスを冷

却したトラップ管にて採取する。トラップされた物質を急加熱してガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製のGC-14A、カラム：（株）島津製作所製のUA-15）により分析する。得られたチャートのピーク面積からO-リングより放出されたDOPの量を算出する。

（水分発生量）

O-リング（AS568A-214）をガラスチューブに入れ密封したのち200°Cで30分間加熱し、発生した水分をカルフィッシュ式水分測定装置（平沼産業（株）製）により測定する。

実施例2

実施例1における乾式無定形シリカに代えて乾式無定形シリカ微粒子の表面をモノメチルトリクロロシラン（シランカップリング剤）で処理したもの（（株）トクヤマ製のREOLOSIL DM-10。比表面積 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.03\mu\text{m}$ ）を配合したほかは実施例1と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例1と同様にしてO-リングに成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例1と同様に調べた。結果を表2に示す。

実施例3

実施例1における無定形シリカに代えてフュームドシリカ微粒子（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製のCab-O-Sil M-7D（圧着グレード）、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.02\mu\text{m}$ ）を配合したほかは実施例1と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例1と同様にしてO-リングに成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例

1 と同様に調べた。結果を表 2 に示す。

実施例 4

実施例 1 における無定形シリカに代えてフュームドシリカ微粒子（キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製の Cab-O-Sil M-7D（圧着グレード）、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ ）を窒素気流下 600°C にて 2 時間加熱したのち窒素気流下で室温まで放冷したものを配合したほかは実施例 1 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例 1 と同様にして O-リングに成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例 1 と同様に調べた。結果を表 2 に示す。

比較例 1

実施例 1 において、乾式無定形シリカとして表面に水酸基を多くもつ乾式無定形シリカ微粒子（（株）トクヤマ製の REOLOSIL QS-40。比表面積 $380\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ ）を配合したほかは実施例 1 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例 1 と同様にして O-リングに成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例 1 と同様に調べた。結果を表 2 に示す。

実施例 5

実施例 1 における乾式無定形シリカに代えて球状合成石英シリカ微粒子の表面をビニルシランカップリング剤で処理したもの（（株）龍森製の 1-FX ビニルシラン処理品、比表面積 $29.7\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.38\text{ }\mu\text{m}$ ）を配合したほかは実施例 1 と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例 1 と同様にして O-リング

に成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例1と同様に調べた。結果を表2に示す。

比較例2

実施例4におけるシランカップリング剤処理球状合成石英シリカ微粒子に代えて、シランカップリング剤処理されていない球状石英シリカ微粒子((株)龍森製の1-FX。比表面積 $29.7\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.38\mu\text{m}$)を配合したほかは実施例4と同様にして架橋性エラストマー組成物を製造し、さらに実施例1と同様にしてO-リングに成形した。これらの組成物および成形品の各種の特性を実施例1と同様に調べた。結果を表2に示す。

表2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	実施例5	比較例2
組成 (重量部)	架橋性エラストマー	100	100	100	100	100	100	100
	架橋剤	3	3	3	3	3	3	3
	架橋助剤	1	1	1	1	1	1	1
	酸化ケイ素微粒子	10	10	10	10	10	10	10
加工性		A	A	A	A	A	B	B
加硫 特性	M L (kg·f)	0.31	0.18	0.32	0.32	0.45	0.1	0.11
	M H (kg·f)	8.4	8.2	8.15	8.15	8.85	6.25	5081
	T10(分間)	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7
	T90(分間)	1.3	1.4	1.2	1.2	1	1.3	1.2
常態 物性	M100(kg·f)	124	107	128	128	153	101	79
	引張強度(kg·f)	220	212	233	233	213	182	170
	伸び(%)	135	148	138	138	127	125	155
	硬度(JIS A)	80	80	80	80	82	71	74
圧縮永久歪み		17	16	11	11	17	12	12
DOP放出量(ppb)		0.92	0.41	0.00	0.00	7.00	0.31	3.95
水分発生量(ppm)		500	450	388	180	450	1000	900

実施例 6（耐 プラズマ性：重量減少）

実施例 1～4 および比較例 1 ならびに実施例 5 および比較例 2 でそれぞれ製造した O-リング (AS-568A-2 14) をガラス製のシャーレに入れ窒素雰囲気にて 150°C で 60 分間加熱し、サンプルを作製した。

このサンプルについて、つぎの条件下でプラズマ照射処理を施し、照射前後の重量減少（重量%）を測定して重量変化を調べた。結果を表 3 に示す。

使用 プラズマ 照射 装置：

(株)サムコインターナショナル研究所製の PX-1000

照射 条件：

酸素 (O_2) プラズマ 照射 処理

ガス流量 : 200 sccm

R F 出力 : 400 W

圧力 : 300 ミリトル

エッチング時間 : 1 時間、2 時間、3 時間

周波数 : 13.56 MHz

CF₄ プラズマ 照射 処理

ガス流量 : 200 sccm

R F 出力 : 400 W

圧力 : 300 ミリトル

エッチング時間 : 1 時間、2 時間、3 時間

周波数 : 13.56 MHz

照 射 操 作：

プラズマ照射装置のチャンバー内の雰囲気を安定させるために、チャンバー前処理として 5 分間かけて実ガス空放電を行なう。ついでサンプルを入れたシャーレを R F 電極の中心部に配置し、上記の条件で照射する。

重量測定：

ザートリウス(Sartorius)・G M B H(株)製の電子分析天秤2006MPEを使用し、0.01mgまで測定し0.01mgの桁を四捨五入する。

サンプルは1種類につき3個使用し、平均で評価する。

表 3

サンプル	重量減少(重量%)					
	酸素プラズマ			CF ₄ プラズマ		
	照射時間(時間)			照射時間(時間)		
	1	2	3	1	2	3
比較例1	0.25	0.33	0.39	0.13	0.23	0.32
実施例1	0.21	0.28	0.33	0.12	0.21	0.30
実施例2	0.18	0.24	0.28	0.10	0.18	0.24
実施例3	0.21	0.29	0.36	0.12	0.23	0.29
実施例4	0.21	0.29	0.36	0.12	0.23	0.29
比較例2	0.23	0.32	0.40	0.12	0.18	0.26
実施例5	0.22	0.33	0.41	0.10	0.17	0.24

実施例7(耐プラズマ性：パーティクル発生数)

実施例1～4および比較例1ならびに実施例5および比較例2でそれぞれ製造したO−リング(AS−568A−214)についてつきの方法で耐プラズマ性(パーティクル発生数)を調べた。結果を表4に示す。

(耐プラズマ性試験：パーティクル発生数)

(株)サムコインターナショナル研究所製のプラズマドライクリーナー モデルPX−1000を用い、真空圧50mTorr、酸素またはCF₄流量200cc／分、電力400W、周波数13.56MHzの条件で酸素プラズマまたはCF₄プラズマを発生させ、この酸素プラズマまたはCF₄プラズマを試料(O

ー リング) に対してリアクティブイオンエッチング (R I E) 条件で 3 時間照射する。照射後、試料を 25°C で 1 時間超純水中で超音波をかけて遊離しているパーティクルを水中に取り出し、粒子径が 0.2 μm 以上のパーティクルの数 (個／リットル) を微粒子測定器法 (センサー部に流入させたパーティクルを含む超純水に光を当て、液中パーティクルカウンターによりその透過光や散乱光の量を電気的に測定する方法) により測定する。なお、表 4において、O-リングの単位面積 (cm²) あたりのパーティクル数に換算した値をカッコ内に併せて示す。

表 4

サンプル	パーティクル数 ($\times 10^4$ 個／リットル)		
	照射前	酸素プラズマ 1 時間照射後	CF ₄ プラズマ 1 時間照射後
比較例 1	7.6	32.9(25.3)	11.3(3.7)
実施例 1	5.2	30.9(25.7)	21.7(16.5)
実施例 2	8.4	24.6(16.2)	46.3(37.9)
実施例 3	8.6	13.2(4.6)	8.5(0)
実施例 4	8.6	13.2(4.6)	8.5(0)
比較例 2	5.4	47.2(41.8)	48.5(43.1)
実施例 5	5.4	47.7(42.3)	29.3(23.9)

産業上の利用可能性

本発明の表面水酸基密度が小さく DOP 吸着量も少ない酸化ケイ素微粒子を配合した架橋性エラストマー組成物は、機械的特性に優れ、アウトガス量が少なく極めてクリーンな半導体製造装置用の成形品材料として好適なエラストマー成形物である。

請求の範囲

1. 架橋性エラストマー成分と酸化ケイ素微粒子を含む架橋性エラストマー組成物であって、該酸化ケイ素微粒子がその表面に 100×10^{19} 個／g 以下の水酸基をもち、かつ平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である酸化ケイ素微粒子である組成物。
2. 架橋性エラストマー成分と酸化ケイ素微粒子を含む架橋性エラストマー組成物であって、該酸化ケイ素微粒子のジオクチルフタレート吸着量が $8 \mu\text{g} / \text{g}$ 酸化ケイ素以下であり、かつ平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以下である酸化ケイ素微粒子である組成物。
3. 酸化ケイ素微粒子の平均粒子径が $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ である請求の範囲第1項または第2項記載の架橋性エラストマー組成物。
4. 酸化ケイ素微粒子が無定形シリカである請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。
5. 酸化ケイ素微粒子がフッ化水素酸で表面処理されたものである請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。
6. 酸化ケイ素微粒子がシランカップリング剤で表面処理されたものである請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。
7. 酸化ケイ素微粒子が不活性ガス気流下にて 400°C 以上の高温で加熱処理されたものである請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。

8. 架橋性エラストマー成分100重量部に対して、前記酸化ケイ素微粒子が1～150重量部配合されてなる請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。
9. 架橋性エラストマー成分100重量部に対して有機過酸化物を0.05～10重量部、架橋助剤を0.1～10重量部および前記酸化ケイ素微粒子を1～150重量部含む請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。
10. 架橋性エラストマー成分がフッ素系エラストマーである請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物。
11. フッ素系エラストマーがパーフルオロ系エラストマーである請求の範囲第10項記載の架橋性エラストマー組成物。
12. 請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の架橋性エラストマー組成物を架橋成形して得られる成形品。
13. 200°Cで15分間加熱したときに発生するジオクチルフタレートガスの量が3 ppb以下である請求の範囲第12項記載の成形品。
14. 半導体製造装置に用いる請求の範囲第12項または第13項記載の成形品。
15. 半導体製造装置の封止のために用いるシール材である請求の範囲第14項記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08L101/00, C08K3/36, C08K9/00, H01L21/205,
H01L21/302

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08,
H01L21/00-21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-302527, A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 28 October, 1994 (28.10.94), Claims; implementation example (Family: none)	1-4,6-15
Y	JP, 6-89948, A (Nitto Denko Corporation), 29 March, 1994 (29.03.94), Claims; Par. Nos. [0010] to [0013]; implementation example (Family: none)	1-4,6-15
X	US, 5665803, A (KIMBERLY CLARK CORP), 09 September, 1997 (09.09.97), Claims; Column 8, line 32 to Column 9, line 45 & JP, 6-200465, A Claims; Par. Nos. [0019] - [0020] & WO, 9409066, A1 & EP, 591676, A1 & EP, 663934, A1	1-4,6-8
X	JP, 6-136271, A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 17 May, 1994 (17.05.94), Claims; Par. Nos. [0008] to [0010] (Family: none)	1,2,4,6-10, 12,13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 July, 2000 (27.07.00)Date of mailing of the international search report
08 August, 2000 (08.08.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03877

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-154777, A (Hitachi, Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims; Par. Nos. [0008], [0009], [0027] (Family: none)	1-4, 6-8
X	JP, 8-337680, A (Hitachi, Ltd.), 24 December, 1996 (24.12.96), Claims; Par. Nos. [0007], [0015] (Family: none)	1-4, 7, 8, 12, 13

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08L101/00, C08K3/36, C08K9/00, H01L21/205,
H01L21/302

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08,
H01L21/00-21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 6-302527, A (三菱電線工業株式会社) 28. 10 月. 1994 (28. 10. 94), 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-15
Y	J P, 6-89948, A (日東電工株式会社) 29. 3月. 19 94 (29. 03. 94), 特許請求の範囲、第【0010】-【0013】段落、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.07.00

国際調査報告の発送日

08.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

藤本 保

印

4 J 9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5 6 6 5 8 0 3, A (KIMBERLY CLARK CO RP) 9. 9月. 1997 (09. 09. 97), 特許請求の範囲、第8欄第32行—第9欄第45行 & JP, 6-2 0 0 4 6 5, A, 特許請求の範囲、第【0019】—【0020】 & WO, 9 4 0 9 0 6 6, A1 & EP, 5 9 1 6 7 6, A1 & EP, 6 6 3 9 3 4, A1	1-4, 6-8
X	JP, 6-1 3 6 2 7 1, A (東芝シリコーン株式会社) 17. 5 月. 1994 (17. 05. 94), 特許請求の範囲、第【0008】—【0010】段落 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6-10, 12, 13
X	JP, 1 0 - 1 5 4 7 7 7, A (株式会社日立製作所) 9. 6月. 1998 (09. 06. 98), 特許請求の範囲、第【0008】、【0009】、【0027】段落 (ファミリーなし)	1-4, 6-8
X	JP, 8-3 3 7 6 8 0, A (株式会社日立製作所) 2 4. 1 2 月. 1996 (24. 12. 96), 特許請求の範囲、第【0007】、【0015】段落 (ファミリーなし)	1-4, 7, 8, 12, 13